

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09265095 A

(43) Date of publication of application: 07.10.97

(51) Int. Cl. G02F 1/1337

(21) Application number: 08072699

(22) Date of filing: 27.03.96

(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(72) Inventor: YAMAZOE HIROSHI

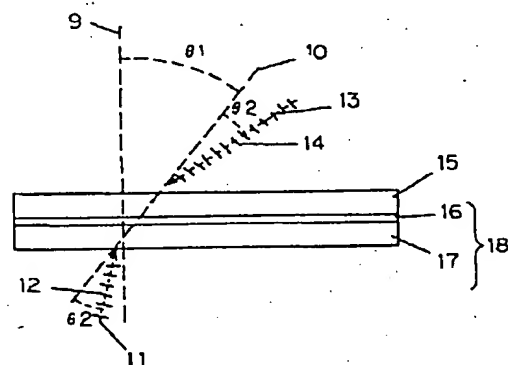
(54) PRODUCTION OF ALIGNMENT FILM FOR LIQUID CRYSTAL MOLECULE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease production of dust or electrostatic charges.

SOLUTION: By this method, a thin layer 15 containing polymerizable monomers such as acrylate monomers is formed on the principal plane of a pair of substrates 18 is irradiated with laser beams 13, 14 which can interfere with each other at desired two angles so that the polyan. state of the polymerizable monomers in the thin layer 15 is locally changed. In this case, two coherent laser beams are made to interfere to produce a fine structure by the reaction with interference light, and an orienting effect can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-265095

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl.⁹

G 0 2 F 1/1337

識別記号

5 2 0

庁内整理番号

F I

G 0 2 F 1/1337

5 2 0

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-72699

(22) 出願日 平成8年(1996)3月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山添 博司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

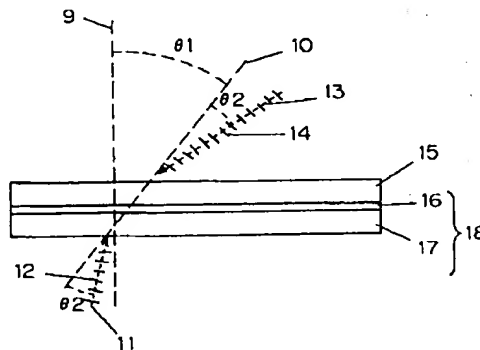
(54) 【発明の名称】 液晶分子の配向膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 現液晶配向法は、ゴミや静電気が発生しやすい。

【解決手段】 一对の基板18主面上に形成された主としてアクリレート系モノマー等の重合性モノマーを含む薄層15に、所望の2つの干渉し得るレーザー光線13、14を所望の2つの角度から照射して、薄層15内において、重合性モノマーの重合状態を局部的に変動させることを特徴とする液晶分子の配向膜の製造方法であって、二つの可干渉性レーザー光を干渉させ、この干渉光による光反応による微細構造により、配向作用を生起させる。他の配向性高分子フィルム of 製造にも貢献する。

- 9 基板の法線
- 10 2つのレーザー光線の中線
- 11 一つ目のレーザー光線
- 12, 14 紙面に平行な直線偏光の偏光軸
- 13 二つ目のレーザー光線
- 15 薄層
- 16 透明電極層
- 17 基材
- 18 基板



【特許請求の範囲】

【請求項1】一対の基板主面上に形成された主として重合性モノマーを含む薄層に、所望の2つの干渉し得るレーザー光を所望の2つの角度から照射して、前記薄層内において、重合性モノマーの重合状態を局部的に変動させてなることを特徴とする液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項2】一対の基板主面上に形成された主として重合性モノマーと溶剤を含む薄層に、所望の2つの干渉し得るレーザー光を、所望の2つの角度から照射して、前記薄層内において、重合性モノマーの重合状態を局部的に変動させてなることを特徴とする液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項3】重合性モノマーがアクリレート系モノマーであることを特徴とする請求項1または2記載の液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項4】薄層が光重合開始剤を添加してなることを特徴とする請求項3記載の液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項5】レーザー光が、アルゴンイオンレーザー、ヘリウム-ネオンレーザー、ヘリウム-カドミウムレーザーから出射されることを特徴とする請求項3記載の液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項6】2つのレーザー光が、TEM₀₀モードであり、かつ、各レーザー光の偏光方向の基板への射影が、2つのレーザー光線と基板法線を含む平面内にあるか、前記平面に垂直であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項7】一対の基板主面上に形成された主として光反応性オリゴマーを含む薄層に、所望の2つの干渉し得るレーザー光を、所望の2つの角度から照射して、前記薄層内において、光反応性オリゴマーの光反応状態を局部的に変動させてなることを特徴とする液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項8】一対の基板主面上に形成された主として、光反応性オリゴマーと溶剤を含む薄層に、所望の2つの干渉し得るレーザー光を、所望の2つの角度から照射して、前記薄層内において、光反応性オリゴマーの光反応状態を局部的に変動させてなることを特徴とする液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項9】光反応性オリゴマーが、ポリ(メチルフェニルシラン)であり、レーザー光の波長が380nm以下であることを特徴とする請求項7または8記載の液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項10】光反応性オリゴマーが、ポリビニルシナマート、またはポリビニルシナミリデンアセタートであることを特徴とする請求項7または8記載の液晶分子の配向膜の製造方法。

【請求項11】薄層が増感剤を添加されてなることを特徴とする請求項10記載の液晶分子の配向膜の製造方法。

法。

【請求項12】2つのレーザー光が、TEM₀₀モードであり、かつ、各レーザー光の偏光方向の基板への射影が、2つのレーザー光線と基板法線を含む平面内にあるか、前記平面に垂直であることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載の液晶分子の配向膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子に必要な液晶分子の配向に係る液晶分子の配向膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、基板上に、数100nmの厚みの有機膜、例えば、ポリイミド膜を塗布して形成し、そのあと、高速の繊維束で摩擦する。いわゆる、ラビング処理である。かくすることにより、例えばポリイミド膜の主鎖が繊維束の運動方向に延伸される。いわゆる、ポリイミド膜の配向現象である。このポリイミド主鎖と液晶分子が接触した時、お互いの相互作用により、液晶分子が配向する。この事情から、この配向したポリイミド膜等を配向膜と称する。このあたりは、培風館刊、「液晶—基礎編」、岡野、小林 共編に詳しい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】液晶素子の生産においては、ラビング法のみが適用されている。このラビング法は、ポリイミド膜を高速で摩擦するものであり、必然的に、多かれ少なかれ、塵の発生を伴う。これは、例えば、液晶表示装置の場合、表示の欠陥となり、すべからず、回避すべき事象である。

【0004】また、十分、ラビング処理を、ポリイミド膜等になすためには、かなり、強く摩擦する必要がある。これは、場合により、局部的な破壊的な傷を例えばポリイミド膜に生ぜしめ、液晶分子の配向の均一性を損なう。これを、回避するためには、この摩擦状態の管理に厳格さが必要となる。

【0005】さらに、このラビングの際、このような膜との間に、ともすれば静電気が発生する。この結果として、例えば、アクティブ・マトリクス型液晶表示装置の場合、薄膜トランジスターが破壊される可能性がある。

【0006】これらの弱点を克服するために、なんらかの非接触法で、基板上有機膜の配向現象を生起させる試みはある。代表的な試みは、偏光された紫外光によるポリビニル・シナマート膜の異方的重合法がある。これは、液晶分子の配向には成功している。しかしながら、このような非接触法は、研究開発段階にあり、生産現場には全く適用されていない。この理由の一つは、非接触法が、約2°程度のプレチルトの再現性ある発現に成功していないことにある。

【0007】かたや、従来のラビング法では、配向膜材料として、ポリイミド主鎖の構造に工夫したり、側鎖に

アルキル基やフルオロアルキル基を結合させたりして、再現性あるプレチルトの発現に成功している。

【0008】なお、再現性あるプレチルトの発現は、安定な液晶分子の配向には、必須の技術である。現状の液晶素子においても、少なくとも、ほぼ約 10° までの所定の角度のプレチルトの発現が、必要と考えられる。将来的には任意の角度のプレチルト制御が必要となろう。

【0009】本発明は、非接触プロセスで、任意の角度の安定なプレチルト発現を企図し、成功したものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解決するために、一对の基板主面上に形成された主として重合性モノマーを含む薄層に、所望の2つの干渉し得るレーザー光を、所望の2つの角度から照射して、前記薄層内において、重合性モノマーの重合状態を局部的に変動させてなるような液晶分子の配向膜の製造方法を提示する。

【0011】さらには、一对の基板主面上に形成された主として重合性モノマーと溶剤を含む薄層に、所望の2つの干渉し得るレーザー光を、所望の2つの角度から照射して、前記薄層内において、重合性モノマーの重合状態を局部的に変動させてなるような液晶分子の配向膜の製造方法を明かにする。

【0012】2つのレーザー光が、TEM₀₀モードであり、かつ、各レーザー光の偏光方向の基板への射影が、2つのレーザー光線と基板法線を含む平面内にあるか、前記平面に垂直であるようにするのが、液晶分子の配向の設計において考えやすかった。

【0013】ここにおいて、重合性モノマーとしては、アクリレート系モノマーを使うのがこの分野の技術が成熟している関係で望ましい。この時、薄層に増感剤を添加するのが、重合速度の点で望ましいものであった。

【0014】使用するレーザーとしては、アルゴンイオンレーザー、ヘリウム-ネオンレーザー、ヘリウム-カドミウムレーザーが、この関係の技術が成熟している故に、望ましい。ただし、この時、使用するレーザー波長により、光重合開始剤は適合したものを使用する必要がある。

【0015】また、本発明は前述の課題を解決するために、一对の基板主面上に形成された主として光反応性オリゴマーを含む薄層に、所望の2つの干渉し得るレーザー光を、所望の2つの角度から照射して、前記薄層内において、光反応性オリゴマーの光反応状態を局部的に変動させてなるような液晶分子の配向膜を明かにする。

【0016】さらに、本発明は、一对の基板主面上に形成された主として、光反応性オリゴマーと溶剤を含む薄層に、所望の2つの干渉し得るレーザー光を、所望の2つの角度から照射して、前記薄層内において、光反応性オリゴマーの光反応状態を局部的に変動させてなるよう

な液晶分子の配向膜をも提示する。

【0017】光反応性オリゴマーとは、光エネルギーにより、オリゴマーの主鎖または側鎖が開裂したり、またはオリゴマー内での重合や、オリゴマー間の重合、ないしこれらの複合プロセスが生じ得るようなオリゴマーのことである。

【0018】2つのレーザー光が、TEM₀₀モードであり、かつ、各レーザー光の偏光方向の基板への射影が、2つのレーザー光線と基板法線を含む平面内にあるか、前記平面に垂直であるようにするのが、液晶分子の配向の設計において考えやすかった。

【0019】このような例として、光反応性オリゴマーが、ポリ(メチルフェニルシラン)であり、この場合のレーザー光の波長が380nm以下であるような液晶分子の配向膜の製造方法を提示する。

【0020】さらに、光反応性オリゴマーが、ポリビニルシナマート、またはポリビニルシナミリデンアセタートであるのが、この分野の技術が成熟している関係で、望ましい。この時、薄層に適量の増感剤を添加されるのが、光反応速度の点で望ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】可干渉性とは、2つのレーザー光について、干渉し得ることをさしている。このためには、位相の揃い、モードの揃い(もちろん、偏光軸の一致)などが必要となる。光の空間的な干渉パターンを得るためには、各種発振モードのうち、最も基本的なTEM₀₀が望ましい。横モードとは、レーザー光の断面の強度分布のことである。光は、マイクロ波というTEM波(Transverse Electro Magnetic wave)なので、種々の横モードをTEM_{ab}で表す。最も基本となる強度分布はガウシアン型であり、これをTEM₀₀と称する。もちろん、この場合の光の偏光は、一定の方位の直線偏光である。

【0022】本発明の本質は、以下の考え、ないし考察に端を発する。可干渉性の2つのレーザー光の、それぞれ所定の角度での照射により、薄層内に望ましい干渉波を発生させる。薄層内において、干渉波の電気ベクトル成分の振幅が大さい、すなわち山の部分と、干渉波の電気ベクトル成分の振幅が小さい、すなわち谷の部分が、空間的な周期的な平面をなし、しかも、この平面の法線の基板主面に対する立体的角度が望ましいものとなるようにする。

【0023】これをもって、適切な条件での照射において、薄層内において、これを構成する成分の光反応状態に結が発生すると考えた。この現象の一部は、高倍率走査型電子顕微鏡で確認されている。もちろん、この結は、何らかの化学的性質、とくに極性等の性質の周期的変動をも示唆していると考えた。

【0024】液晶分子がこの照射された薄層に接した時点において、この液晶分子と所望の立体角度で薄層内に

広がる縞のうち、表層近傍の構造と極性相互作用ないし無極性の相互作用をなし、液晶分子が所望のプレチルトをもって、規則的に配向すると考えた。

【0025】また、液晶分子の一軸配向性を上げること、これはプレチルト等の制御性を向上にもつながるが、このために以下のようにも考えた。

【0026】通常、分子の反応基の反応は、偏光の方向あるいは電気ベクトルの方向によって、大きく、生起確率が異なる。すなわち、反応基のエネルギー遷移に伴う光吸収は、光の偏光状態を選ぶ。以下の議論はこれに基づいている。ある方向の偏光と2つのレーザー光が、 TE_{m0} モードであることはもちろんだが、かつ、各レーザー光の偏光方向の基板への射影が、2つのレーザー光線と基板法線を含む平面内にあるか、前記平面に垂直であるようにすることにより、干渉波の腹の部分において、薄膜内分子の反応基のうち、2つのレーザー光線と基板法線を含む平面内にあるか、この平面に垂直な不飽和結合や、この方向に主鎖方向を持ち、すなわちこの方向に双極子を持ったようなものが優先的に反応する。すなわち、前記のどちらかの方向に、優先的に結合が起こる。

【0027】かくすることにより、液晶分子がこの照射された薄層に接した時点において、この液晶分子と所望の立体角度で薄層内に広がる縞のうち、表層近傍の構造が、分子レベルでもより鮮明となり、液晶分子との極性相互作用の程度をより向上させ得ると考える。

【0028】以下、仮想図を使って説明する。図4は、薄層に、可干渉性の2つのレーザー光の照射の場合の、本発明の本質を説明するための構成断面図である。この時、2つのレーザー光の偏光方位の基板への射影は一致しているが、その方位についてこれ以上の制限は無い。同図において、29は基板の法線、30は2つのレーザー光線の中線、31は一つ目のレーザー光線、32は二つ目のレーザー光線、33は干渉光の電気ベクトルの腹からなる平面の切線、34はレーザー干渉光の電気ベクトルの節に位置し、光反応程度が低い状態に対応する薄層部分、35はレーザー干渉光の電気ベクトルの腹に位置し、光反応程度が進んだ状態に対応する薄層部分、36はレーザー干渉光の照射により光反応した薄層全体、37は透明電極層、38はガラス等の基材、39は基板全体である。ここにおいて、中線30は、図4では、レーザー光線31の延長線とレーザー光線32の2等分線になっている。

【0029】図5は、薄層に、可干渉性の2つのレーザー光の照射の場合の、本発明の本質を説明するための構成断面図である。この時、2つのレーザー光の偏光方位は、基板法線と2つのレーザー光線のなす平面内に、すなわち、同図から言えば、レーザー光の偏光方位は紙面内にある。同図において、40は基板の法線、41は2つのレーザー光線の中線、42は一つ目のレーザー光

線、43は紙面内にあるレーザー光の偏光軸、44は二つ目のレーザー光線、45は紙面内にあるレーザー光の偏光軸、46は干渉光の電気ベクトルの腹からなる平面の切線、47はレーザー干渉光の電気ベクトルの節に位置し、光反応程度が低い状態に対応する薄層部分、48はレーザー干渉光の電気ベクトルの腹に位置し、光反応程度が進んだ状態に対応する薄層部分、49はレーザー干渉光の照射により光反応した薄層全体、50は透明電極層、51はガラス等の基材、52は基板全体である。ここにおいて、中線41は、図5では、レーザー光線42の延長線とレーザー光線44の2等分線になっている。

【0030】図6は、薄層に、可干渉性の2つのレーザー光の照射の場合の、本発明の本質を説明するための構成断面図である。この時、2つのレーザー光の偏光方位は、基板法線と2つのレーザー光線のなす平面に垂直に、即ち、同図から言えば、レーザー光の偏光方位は紙面に垂直である。同図において、53は基板の法線、54は2つのレーザー光線の中線、55は一つ目のレーザー光線、56は紙面に垂直なレーザー光の偏光軸、57は二つ目のレーザー光線、58は紙面に垂直なレーザー光の偏光軸、59は干渉光の電気ベクトルの腹からなる平面の切線、60はレーザー干渉光の電気ベクトルの節に位置し、光反応程度が低い状態に対応する薄層部分、61はレーザー干渉光の電気ベクトルの腹に位置し、光反応程度が進んだ状態に対応する薄層部分、62はレーザー干渉光の照射により光反応した薄層全体、63は透明電極層、64はガラス等の基材、65は基板全体である。ここにおいて、中線54は、図6では、レーザー光線55の延長線とレーザー光線57の2等分線になっている。

【0031】まず、図4で説明する。この場合、基材38は、レーザー光に対して、ほとんど透明とする。まず、可干渉性、望ましくは TE_{m0} モードで発振しているレーザー光をハーフミラーにより、分割し、レーザー光線31と32とする。基板主面に光反応性薄層を形成し、基板裏面より一つ目のレーザー光31を基板法線29から $\theta_1 - \theta_2$ の角度で照射する。二つ目のレーザー光32を、基板の主面側から、基板法線29とレーザー光線31のなす平面内で、基板法線29に対して、レーザー光線31と逆側から、 $\theta_1 + \theta_2$ の角度で基板主面に照射する。このようにすると、薄層内にも干渉波がたち、同図のように、電気ベクトルの振幅の大きい腹の部分、電気ベクトルの振幅の小さい節の部分の周期的な縞模様になる。

【0032】例えば、それぞれの腹の部分は平面をなし、この平面の切線33は、2つのレーザー光線の中線と直交する。腹の部分は、光反応が進み、節の部分は、光反応が遅れる。すなわち、同図のように、光反応の進んだ部分と遅れた部分が、断面において縞模様となる。

これは自ずから、化学的性質、例えば、極性等異なる縞模様の発生を意味する。液晶分子との相互作用には、薄層の表面近傍の物理化学的性質が効くと考えられる。従って、薄層表面での縞模様の周期的露頭と共に、表面近傍の縞模様の角度（切線33に対応する）も、液晶分子のプレチルトを決定すると考えた。

【0033】計算によれば、レーザー光、31と32を、基板主面の同一側から照射してもよいが、干渉光の腹と節の電気ベクトルの振幅の差が小さくなる。その点、2つのレーザー光を基板を挟むように照射するのが望ましい。図4において、また、角度 θ_1 は、照射装置の都合、その他により決定される。 θ_2 と干渉波の空間的周期 d との関係は、 $d = \lambda / 2 \times (1 / \cos \theta_2)$ となる。

【0034】ここにおいて、 λ はレーザー光の波長である。従って、 θ_2 は、 0° が最も、 d を小さく出来る。これから見ると、レーザー光の波長 λ は小さいほうが、縞模様が細密になり、望ましい。通常、薄層は100nm以下の厚みであり、このことは重要である。しかしながら、基板を通して照射する場合、光が実質的に吸収されない状況が必要であり、この点で、波長 λ は制限を受ける。

【0035】図5については、図4の効果に追加して、図5、切線46方向に偏光した、すなわち電気ベクトルがこの方向に向いたレーザー光を吸収して重合等の反応に方向差を生じさせ、結果として、プレチルト発生を含め、液晶分子の異方的配列を強固に出来ると考えた。この場合の重合等の特異方向は、図5、切線46方向である。このようなものとして、現実にはポリビニルシナメート等が考えられる。図6についても、同様の現象が考えられる。ただし、この場合、重合等の特異方向は、図6においては、紙面に垂直な方向である。これは、多くの場合、液晶分子の安定な水平配向に資する。なお、光重合開始剤や、増感剤が薄層に存在する場合、照射時間は飛躍的に短く出来るが、プレチルトはこれらが無い場合に比べて、かなり下がった。

【0036】（実施例1）HOYA（株）から透明電極層、より詳しくは錫添加酸化インジウム（ITO）層付き石英ガラスを購入し、基板とした。窒素石油化学（株）から、ノーマルメチルピロリドン（NMP）で約5重量%に希釈されたポリアミク酸溶液、PSI-2004を入手した。これを、スピナーを用い、約3000RPMの条件で塗布し、さらに約150℃に2時間、加温処理をなして薄層を得た。この処理をされた薄層は、分析の結果、溶剤、NMPは、検出不能であった。前記薄層の厚みは約120nmであった。

【0037】図1はレーザー照射の概要を示す構成断面図である。図1において、1は基板法線、2は2つのレーザー光線の中線、3は一つ目のレーザー光線、4は二つ目のレーザー光線、5は前記薄層、6は前記透明電極

層、7は基材、8は基板である。同図において、中線2はレーザー光3の延長線とレーザー光4の2等分線になっている。

【0038】レーザーは、コヒーレント社製、アルゴンレーザー、INNOVA 200-25を使用し、TE M₀₀モードで連続発振させ、333.6nm～363.8nmの波長の光を取り出した。光出力は5Wと公称されている。これを、ハーフミラーで分割し、レーザー光3、4とした。この時、レーザー光3、4の偏光軸方向は特に意識して調整しなかった。 θ_1 は、約10°とし、 θ_2 は、約5°とし、照射時間は約10秒とした。中線2の向きを含めた方向を、基板8の裏面にマーキングした。

【0039】この結果の薄層表面を高倍率走査型電子顕微鏡で観察したところ、約200nm弱の周期の縞模様が観察された。このような基板一対を、薄層が、約10μmの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一対の各中線が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。このような液晶セルを、20セット作製した。

【0040】この液晶セルを用い、磁場一容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、 $7.3^\circ \pm 0.5^\circ$ の範囲の数値であった。

【0041】（実施例2）実施例1と同様に、第2の実施例を行った。ただし、ポリアミク酸、PSI-2004のスピナー塗布後、すぐレーザー照射を行った。別の確認実験で、スピナー塗布後の薄層は、約10重量%の溶剤が残留しているのが確認されている。さらに、レーザー照射後、約150℃、2時間の加温処理を行い、それから、実施例1と同様に、公知の手法で液晶セルを20セット作製した。

【0042】この液晶セルを用い、磁場一容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、 $7.1^\circ \pm 0.7^\circ$ の範囲の数値であった。

【0043】（実施例3）実施例1と同様の基板を使用した。この基板主面を、信越シリコン（株）製、シランカップラー、KBC1003で、約5000RPMの条件で塗布した。その上に、共栄社化学（株）から入手したジアクリレート・モノマー、ライトアクリレートDCP-A、約3重量%、同じく、共栄社化学（株）から入手したモノアクリレート・モノマー、HOA-HH、約3重量%を、イソプロピル・アルコール（IPA）に溶解させ、スピナーを用い、約2000RPMの条件で塗布し、あと、基板を約3時間以上風乾させて薄層を得た。この風乾条件は、溶剤IPAがほとんど揮発する条件であることは事前に確認した。前記薄層の厚みは約150nmであった。

【0044】図2はレーザー照射の概要を示す構成断面図である。図2において、9は基板法線、10は2つの

レーザー光線の中線、11は一つ目のレーザー光線、12は紙面に平行に直線偏光した光の偏光軸、13は二つ目のレーザー光線、14は紙面に平行に直線偏光した光の偏光軸、15は前記薄層、16は前記透明電極層、17は基材、18は基板である。同図において、中線10はレーザー光11の延長線とレーザー光13の2等分線になっている。

【0045】レーザーは、金門(株)製、約325nmの発振波長のヘリウム・カドニウム・レーザーを使用した。レーザーはTEM₀₀モードで連続発振させた。これをハーフミラーで分割し、レーザー光11、13とした。この時、レーザー光11、13の偏光軸方向が、図2において、紙面内にあるように調整した。 θ_1 は、約15°とし、 θ_2 は、約3°とし、照射時間は約20秒とした。中線10の向きを含めた方向を、基板18の裏面にマーキングした。

【0046】この結果の薄層表面を高倍率走査型電子顕微鏡で観察したところ、約200nm弱の周期の縞模様が観察された。

【0047】このような基板一対を、薄層が、約10 μ mの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一対の各中線が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。このような液晶セルを20セット作製した。

【0048】この液晶セルを用い、磁場-容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、14.1° \pm 0.2°の範囲の数値であった。

【0049】一般に、この偏光状態のレーザーを用いた場合、測定されたプレチルト値と θ_1 との差異は比較的小さく、またプレチルト測定値の分散も小さくなる。

【0050】このような検査において、ジアクリレート・モノマー単独またはモノアクリレート・モノマー単独を薄層成分として使用した場合、同様の結果が得られるが、測定プレチルト値の分散が比較的大きくなった。

【0051】(実施例4)実施例1と同様の基板を使用した。この基板主面を、信越シリコン(株)製、シランカップラー、KBC1003で、約5000RPMの条件で塗布した。その上に、共栄社化学(株)から入手したジアクリレート・モノマー、ライトアクリレートDCP-A、約3重量%、同じく、共栄社化学(株)から入手したモノアクリレート・モノマー、HOA-HH約3重量%をイソプロピル・アルコール(IPA)に溶解させ、スピナーを用い、約2000RPMの条件で塗布し、あと、基板を約3時間以上風乾させて薄層を得た。この風乾条件は、溶剤IPAがほとんど揮発する条件であることは事前に確認した。前記薄層の厚みは約150nmであった。

【0052】レーザー照射の概要を示す構成断面図は、図3である。同図において、19は基板法線、20は2

つのレーザー光線の中線、21は一つ目のレーザー光線、22は紙面に垂直に直線偏光した光の偏光軸、23は二つ目のレーザー光線、24は紙面に垂直に直線偏光した光の偏光軸、25は前記薄層、26は前記透明電極層、27は基材、28は基板である。同図において、中線20は、レーザー光21の延長線とレーザー光23の2等分線となっている。

【0053】レーザーは、金門(株)製、約325nmの発振波長のヘリウム・カドニウム・レーザーを使用した。レーザーはTEM₀₀モードで連続発振させた。これをハーフミラーで分割し、レーザー光21、23とした。この時、レーザー光21、23の偏光軸方向が、図3におけるように、紙面に垂直になるように調整した。 θ_1 は、約5°とし、 θ_2 は、約3°とし、照射時間は約20秒とした。中線20の向きを含めた方向を、基板28の裏面にマーキングした。

【0054】この結果の薄層表面を高倍率走査型電子顕微鏡で観察したところ、約200nm弱の周期の縞模様が観察された。

【0055】このような基板一対を、薄層が、約10 μ mの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一対の各中線が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。このような液晶セルを20セット作製した。

【0056】この液晶セルを用い、磁場-容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、0.4° \pm 0.2°の範囲の数値であった。ただし、偏光顕微鏡による観察によれば、液晶分子は完全に一軸に配向していた。

【0057】一般に、この偏光状態のレーザーを用いた場合、測定されたプレチルト値は、極端に小さくなる。これは、重合したアクリレートの主鎖が、基板主面に平行に並ぶだろうという予測を裏付けていると考える。

【0058】(実施例5)実施例1と同様の基板を使用した。この基板主面を、信越シリコン(株)製、シランカップラー、KBC1003で、約5000RPMの条件で塗布した。その上に、共栄社化学(株)から入手したジアクリレート・モノマー、ライトアクリレートDCP-A、約3重量%、同じく、共栄社化学(株)から入手したモノアクリレート・モノマー、HOA-HH、約3重量%、チバガイギー(株)から入手した光重合開始剤、イルガキュア369、約0.03重量%を、イソプロピル・アルコール(IPA)に溶解させ、スピナーを用い、約2000RPMの条件で塗布し、あと、基板を約3時間以上風乾させて薄層を得た。この風乾条件は、溶剤IPAがほとんど揮発する条件であることは事前に確認した。前記薄層の厚みは約150nmであった。また、イルガキュア369の光吸収係数は大きいので、検討には慎重を期した。

【0059】レーザー照射の概要を示す構成断面図は、図1のようにした。レーザーは、金門(株)製、約325nmの発振波長のヘリウム-カドニウム・レーザーを使用した。レーザーはTEM₀₀モードで連続発振させた。これを、ハーフミラーで分割し、レーザー光3、4とした。この時、レーザー光3、4の偏光軸方向には、特に注意を払わなかった。θ1は、約5°とし、θ2は、約2°とし、照射時間は約10秒とした。中線2の向きを含めた方向を、基板8の裏面にマーキングした。

【0060】この結果の薄層表面を高倍率走査型電子顕微鏡で観察したところ、約200nm弱の周期の縞模様が観察された。

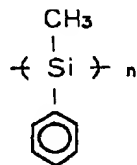
【0061】このような基板一対を、薄層が、約10μmの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一対の各中線2が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。このような液晶セルを20セット作製した。

【0062】この液晶セルを用い、磁場-容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、3.2°±0.7°の範囲の数値であった。

【0063】(実施例6)実施例1と同様の基板を使用した。この基板主面を、信越シリコン(株)製、シランカップラー、KBM903で、約5000RPMの条件で塗布した。アルドリッチ試薬(株)から入手したメチルフェニルジクロロシラン・モノマーのナトリウムを使ったトルエン中でのウルツ反応により、ポリ(メチルフェニルシラン)

【0064】

【化1】



【0065】を合成した。ポリ(メチルフェニルシラン)を約5重量%含むトルエン溶液を、スピナーを用い、約3000RPMで基板上に塗布し、約100℃で約30分乾燥させて薄層を得た。厚みは、約104nmであった。

【0066】レーザー照射の概要は、図2のようであった。レーザーは、コヒーレント社製、INNOVA 200-25を使用した。レーザーはTEM₀₀モードで波長333.6nm~363.8nmで連続発振させた。これを、ハーフミラーで分割し、レーザー光11、13とした。この時、レーザー光11、13の偏光軸方向が、図2において、紙面内にあるように調整した。θ1は、約10°とし、θ2は、約3°とし、照射時間は約5秒とした。

【0067】図2において、中線10の向きを含めた方向を、基板18の裏面にマーキングした。

【0068】つぎに、この基板を、従って薄層も約100℃、約10分、熱処理した。この処理により、光反応していないシラン骨格部位には影響せず、光反応した骨格部位を安定なシロキサン結合に変換するためである。

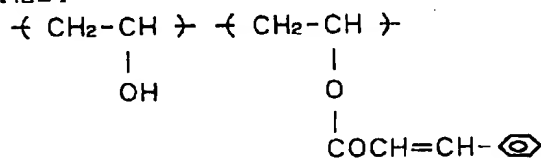
【0069】このような基板、一対を、薄層が、約10μmの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一対の各中線が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。このような液晶セルを、20セット作製した。

【0070】この液晶セルを用い、磁場-容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、9.4°±0.2°の範囲の数値であった。

【0071】(実施例7)実施例1と同様の基板を使用した。アルドリッチ試薬(株)から、ポリビニルアルコールと塩化ケイ皮酸を入手、コダック社で案出されたいわゆるピリジン法でもって、ポリビニルシナマート

【0072】

【化2】



【0073】を合成した。これの約2重量%をキシレンに溶解させ、スピナーを用い、約3000RPMの条件で塗布し、あと、基板を約80℃、約1時間以上、暗所で乾燥させて薄層を得た。前記薄層の厚みは約160nmであった。

【0074】レーザー光照射の概要は、図2のようであった。レーザーは、金門(株)製、約325nmの発振波長のヘリウム-カドニウム・レーザーを使用した。レーザーはTEM₀₀モードで連続発振させた。これを、ハーフミラーで分割し、レーザー光11、13とした。この時、レーザー光11、13の偏光軸方向が、図2において、紙面内にあるように調整した。θ1は、約15°とし、θ2は、約5°とし、照射時間は約20秒とした。中線10の向きを含めた方向を、基板18の裏面にマーキングした。

【0075】この結果の薄層表面を高倍率走査型電子顕微鏡で観察したところ、約200nm弱の周期の縞模様が観察された。

【0076】このような基板、一対を、薄層が、約10μmの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一対の各中線が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。こ

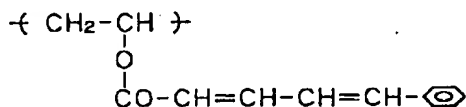
のような液晶セルを20セット作製した。

【0077】この液晶セルを用い、磁場-容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、 $14.8^\circ \pm 0.2^\circ$ の範囲の数値であった。

【0078】(実施例8) 実施例1と同様の基板を使用した。アルドリッチ試薬(株)から、ポリビニルアルコールと、関東化学(株)からシナミリデン酢酸クロリドを入手、実施例7と同様にして、エステル化させ、ポリビニルシナミリデンアセタート

【0079】

【化3】



【0080】を得た。これの約2重量%をキシレンに溶解させ、スピナーを用い、約3000RPMの条件で塗布し、あと、基板を約80℃、約1時間以上、暗所で乾燥させて薄層を得た。前記薄層の厚みは約180nmであった。

【0081】レーザー光照射の概要は、図2のようであった。レーザーは、金門(株)製、約325nmの発振波長のヘリウム-カドニウム・レーザーを使用した。レーザーはTEM₀₀モードで連続発振させた。これを、ハーフミラーで分割し、レーザー光11、13とした。この時、レーザー光11、13の偏光軸方向が、図2において、紙面内にあるように調整した。 θ_1 は、約8°とし、 θ_2 は、約3°とし、照射時間は約20秒とした。中線10の向きを含めた方向を、基板18の裏面にマーキングした。

【0082】この結果の薄層表面を高倍率走査型電子顕微鏡で観察したところ、約200nm弱の周期の縞模様が観察された。

【0083】このような基板一对を、薄層が、約10μmの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一对の各中線が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。このような液晶セルを20セット作製した。

【0084】この液晶セルを用い、磁場-容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、 $7.8^\circ \pm 0.2^\circ$ の範囲の数値であった。

【0085】(実施例9) 実施例1と同様の基板を使用した。実施例7と同様に、ポリビニルシナミリデンアセタートを合成した。さらに、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンゾアントロンをアルドリッチ試薬(株)から入手した。ポリビニルシナミリデンアセタート、約2重量%と、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンゾアントロン、約0.04重量%をキシレンに溶解させ、スピナーを用い、約4000RPMの条件で塗布し、あと、基板を約

80℃、約1時間以上、暗所で乾燥させて薄層を得た。前記薄層の厚みは約120nmであった。なお、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンゾアントロンは、ポリビニルシナミリデンアセタートの増感剤として公知である。

【0086】レーザー光照射の概要は、図1のようであった。レーザーは、金門(株)製、約441.6nmの発振波長のヘリウム-カドニウム・レーザーを使用した。レーザーはTEM₀₀モードで連続発振させた。

【0087】これを、ハーフミラーで分割し、レーザー光3、4とした。この時、レーザー光3、4の偏光軸方向については、特に配慮しなかった。 θ_1 は、約10°とし、 θ_2 は、約3°とし、照射時間は約3秒とした。中線2の向きを含めた方向を、基板8の裏面にマーキングした。

【0088】この結果の薄層表面を高倍率走査型電子顕微鏡で観察したところ、約200nm弱の周期の縞模様が観察された。

【0089】このような基板一对を、薄層が、約10μmの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一对の各中線が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。このような液晶セルを20セット作製した。

【0090】この液晶セルを用い、磁場-容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、 $9.1^\circ \pm 0.4^\circ$ の範囲の数値であった。

【0091】(実施例10) 本実施例では、実施例1と同様の基板を使用した。実施例8と同様に、ポリビニルシナミリデンアセタートを合成した。さらに、チオミヒラーケトン(アルドリッチ試薬(株)から入手した。ポリビニルシナミリデンアセタート、約2重量%と、チオミヒラーケトン、約0.04重量%をキシレンに溶解させ、スピナーを用い、約4000RPMの条件で塗布し、あと、基板を約80℃、約1時間以上、暗所で乾燥させて薄層を得た。前記薄層の厚みは約130nmであった。なお、チオミヒラーケトンは、ポリビニルシナミリデンアセタートの増感剤として公知である。

【0092】レーザー光照射の概要は、図1のようであった。レーザーは、メスグリオ社製、約632.8nmの発振波長のヘリウム-ネオン・レーザーを使用した。レーザーはTEM₀₀モードで連続発振させた。

【0093】これを、ハーフミラーで分割し、レーザー光3、4とした。この時、レーザー光3、4の偏光軸方向については、特に配慮しなかった。

【0094】 θ_1 は、約12°とし、 θ_2 は、約3°とし、照射時間は約15秒とした。中線2の向きを含めた方向を、基板8の裏面にマーキングした。

【0095】この結果の薄層表面を高倍率走査型電子顕微鏡で観察したところ、約200nm弱の周期の縞模様が観察された。

【0096】このような基板一対を、薄層が、約10 μ mの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一対の各中線が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。このような液晶セルを、20セット作製した。

【0097】この液晶セルを用い、磁場-容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、10.1° \pm 0.5°の範囲の数値であった。

【0098】(実施例11) 実施例1と同様の基板を使用した。東京応化(株)から、ゴム系ネガレジスト、OMR-15を入手した。これを、スピナーを用い、約4000RPMの条件で塗布し、さらに約80℃に1時間、加温処理をなして薄層を得た。前記薄層の厚みは約80nmであった。

【0099】レーザー照射の概要は図1のようにした。レーザーは、コヒーレント社製、アルゴンレーザー、INNNOVA 200-25を使用し、TEM₀₀モードで連続発振させ、333.6nm \sim 363.8nmの波長の光を取りだした。光出力は5Wと公称されている。これを、ハーフミラーで分割し、レーザー光3、4とした。この時、レーザー光3、4の偏光軸方向は特に意識して調整しなかった。 θ_1 は、約7°とし、 θ_2 は、約3°とし、照射時間は約2秒とした。中線2の向きを含めた方向を、基板8の裏面にマーキングした。

【0100】この結果の薄層表面を高倍率走査型電子顕微鏡で観察したところ、約200nm弱の周期の縞模様が観察された。

【0101】このような基板一対を、薄層が、約10 μ mの間隙を保って対向するように、かつ裏面のマーキングにより、一対の各中線が平行となるように公知の手段で貼り合わせる。この間隙にメルク社製、ネマチック液晶、ZLI-2293を注入し、液晶セルとした。このような液晶セルを20セット作製した。

【0102】この液晶セルを用い、磁場-容量法でもって、液晶分子のプレチルトを測定したところ、6.2° \pm 0.3°の範囲の数値であった。

【0103】

【発明の効果】以上、主に液晶分子の配向法に係わるが、この技術は大きくは、高配向フィルムの生産にも係わり、これは新機能フィルムに結びつくように考えられ、産業上の価値は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を説明するための構成断面図

【図2】本発明の実施例を説明するための構成断面図

【図3】本発明の実施例を説明するための構成断面図

【図4】本発明の本質を説明するための構成断面図

【図5】本発明の本質を説明するための構成断面図

【図6】本発明の本質を説明するための構成断面図

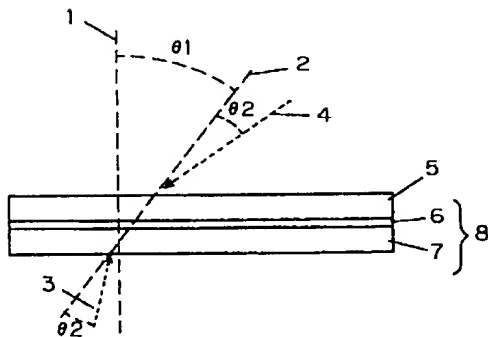
【符号の説明】

- 1 基板法線
- 2 2つのレーザー光線の中線
- 3 一つ目のレーザー光線
- 4 二つ目のレーザー光線
- 5 薄層
- 6 透明電極層
- 7 基材
- 8 基板
- 9 基板法線
- 10 2つのレーザー光線の中線
- 11 一つ目のレーザー光線
- 12 紙面に平行に直線偏光した光の偏光軸
- 13 二つ目のレーザー光線
- 14 紙面に平行に直線偏光した光の偏光軸
- 15 薄層
- 16 透明電極層
- 17 基材
- 18 基板
- 19 基板法線
- 20 2つのレーザー光線の中線
- 21 一つ目のレーザー光線
- 22 紙面に垂直に直線偏光した光の偏光軸
- 23 二つ目のレーザー光線
- 24 紙面に垂直に直線偏光した光の偏光軸
- 25 薄層
- 26 透明電極層
- 27 基材
- 28 基板
- 29 基板法線
- 30 2つのレーザー光線の中線
- 31 一つ目のレーザー光線
- 32 二つ目のレーザー光線
- 33 干渉光の電気ベクトルの腹からなる平面の切線
- 34 レーザー干渉光の電気ベクトルの節に位置し、光反応程度が低い状態に対応する薄層部分
- 35 レーザー干渉光の電気ベクトルの腹に位置し、光反応程度が進んだ状態に対応する薄層部分
- 36 レーザー干渉光の照射により光反応した薄層全体
- 37 透明電極層
- 38 ガラス等の基材
- 39 基板
- 40 基板法線
- 41 2つのレーザー光線の中線
- 42 一つ目のレーザー光線
- 43 紙面内にあるレーザー光の偏光軸
- 44 二つ目のレーザー光線
- 45 紙面内にあるレーザー光の偏光軸
- 46 干渉光の電気ベクトルの腹からなる平面の切線
- 47 レーザー干渉光の電気ベクトルの節に位置し、光反応程度が低い状態に対応する薄層部分

- 48 レーザ干渉光の電気ベクトルの腹に位置し、光反応程度が進んだ状態に対応する薄層部分
- 49 レーザ干渉光の照射により光反応した薄層全体
- 50 透明電極層
- 51 ガラス等の基材
- 52 基板
- 53 基板法線
- 54 2つのレーザー光線の中線
- 55 一つ目のレーザー光線
- 56 紙面に垂直なレーザー光の偏光軸
- 57 二つ目のレーザー光線

【図1】

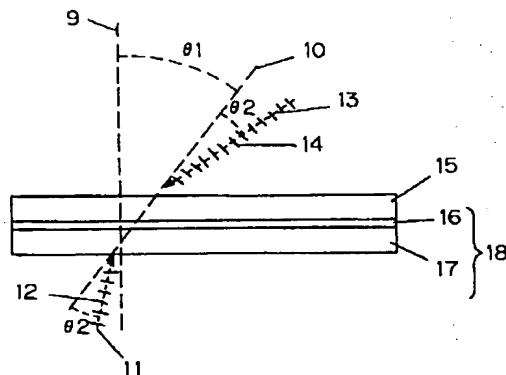
- 1 基板の法線
- 2 2つのレーザー光線の中線
- 3 一つ目のレーザー光線
- 4 二つ目のレーザー光線
- 5 薄層
- 6 透明電極層
- 7 基材
- 8 基板



- 58 紙面に垂直なレーザー光の偏光軸
- 59 干渉光の電気ベクトルの腹からなる平面の切線
- 60 レーザ干渉光の電気ベクトルの節に位置し、光反応程度が低い状態に対応する薄層部分
- 61 レーザ干渉光の電気ベクトルの腹に位置し、光反応程度が進んだ状態に対応する薄層部分
- 62 レーザ干渉光の照射により光反応した薄層全体
- 63 透明電極層
- 64 ガラス等の基材
- 65 基板

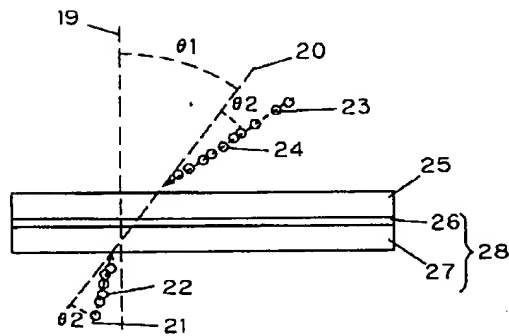
【図2】

- 9 基板の法線
- 10 2つのレーザー光線の中線
- 11 一つ目のレーザー光線
- 12, 14 紙面に平行な直線偏光の偏光軸
- 13 二つ目のレーザー光線
- 15 薄層
- 16 透明電極層
- 17 基材
- 18 基板



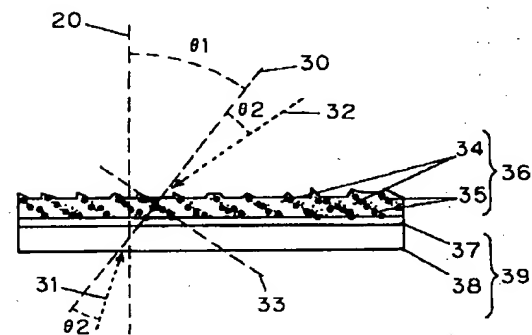
【図3】

- 19 基板の法線
- 20 2つのレーザー光線の中線
- 21 一つのレーザー光線
- 22, 24 紙面に垂直な直線偏光の偏光軸
- 23 二つのレーザー光線
- 25 薄層
- 26 透明電極層
- 27 基材
- 28 基板



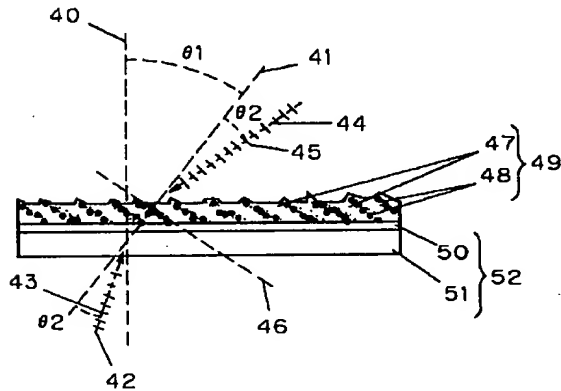
【図4】

- 29 基板の法線
- 30 2つのレーザー光線の中線
- 31 一つのレーザー光線
- 32 二つのレーザー光線
- 33 干渉光の電気ベクトルの腹からなる平面の切線
- 34 レーザー干渉光の電気ベクトルの節に位置し、光反応程度が低い状態に対応する薄層部分
- 35 レーザー干渉光の電気ベクトルの腹に位置し、光反応程度が進んだ状態に対応する薄層部分
- 36 レーザー干渉光の照射により光反応した薄層
- 37 透明電極層
- 38 基材
- 39 基板



【図5】

- 40 基板の法線
- 41 2つのレーザー光線の中線
- 42 一つのレーザー光線
- 43, 45 紙面に平行な直線偏光の偏光軸
- 44 二つ目のレーザー光線
- 46 干渉光の電気ベクトルの腹からなる平面の切線
- 47 レーザ干渉光の電気ベクトルの節に位置し、
光反応程度が低い状態に対応する薄層部分
- 48 レーザ干渉光の電気ベクトルの腹に位置し、
光反応程度が進んだ状態に対応する薄層部分
- 49 レーザ干渉光の照射により光反応した薄層
- 50 透明電極層
- 51 基材
- 52 基板



【図6】

- 53 基板の法線
- 54 2つのレーザー光線の中線
- 55 一つのレーザー光線
- 56, 58 紙面に垂直な直線偏光の偏光軸
- 57 二つ目のレーザー光線
- 59 干渉光の電気ベクトルの腹からなる平面の切線
- 60 レーザ干渉光の電気ベクトルの節に位置し、
光反応程度が低い状態に対応する薄層部分
- 61 レーザ干渉光の電気ベクトルの腹に位置し、
光反応程度が進んだ状態に対応する薄層部分
- 62 レーザ干渉光の照射により光反応した薄層
- 63 透明電極層
- 64 基材
- 65 基板

